

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

24.10.00

JKU

10/089626

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

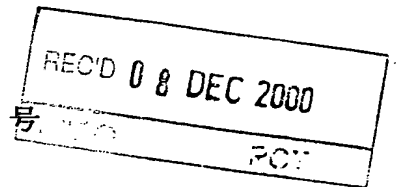
1999年11月22日

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第331073号

出 願 人
Applicant (s):

株式会社日鉱マテリアルズ



PRIORITY
DOCUMENT

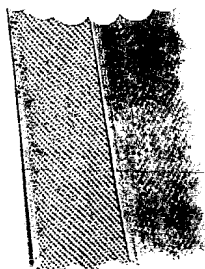
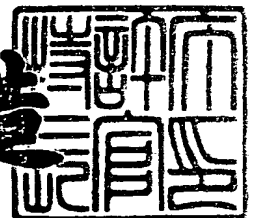
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



2000年12月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3097029

【書類名】 特許願

【整理番号】 TU111118A1

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C23C 14/34

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県北茨城市華川町臼場 1 8 7 番地 4 株式会社日鉱
マテリアルズ磯原工場内

【氏名】 福世 秀秋

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県北茨城市華川町臼場 1 8 7 番地 4 株式会社日鉱
マテリアルズ磯原工場内

【氏名】 新藤 裕一郎

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県北茨城市華川町臼場 1 8 7 番地 4 株式会社日鉱
マテリアルズ磯原工場内

【氏名】 高橋 秀行

【特許出願人】

【識別番号】 591007860

【氏名又は名称】 株式会社日鉱マテリアルズ

【代理人】

【識別番号】 100093296

【弁理士】

【氏名又は名称】 小越 勇

【電話番号】 0334328291

【選任した代理人】

【識別番号】 230101177

【弁護士】

【氏名又は名称】 木下 洋平

【電話番号】 0334328291

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 064194

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9907962

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 スパッタリング用チタンターゲット

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 スパッタリング用チタンターゲットに含有する酸素が 2 0 p p m 以下であり、該ターゲットの平均結晶粒径が 2 0 μ m 以下であることを特徴とするスパッタリング用チタンターゲット。

【請求項 2】 スパッタリング用チタンターゲットに含有する酸素、窒素、水素等のガス成分の不純物濃度が 2 0 p p m 以下であることを特徴とするスパッタリング用チタンターゲット。

【請求項 3】 ヴィッカース硬度 (V s) が 1 2 0 以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のスパッタリング用チタンターゲット。

【請求項 4】 N a、K 等のアルカリ金属、アルカリ土類金属の総含有量が 5 p p m 以下、重金属および軽金属の総含有量が 1 0 p p m 以下、U、T h 等の放射性元素の総含有量が 1 p p b 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のそれぞれに記載のスパッタリング用チタンターゲット。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、スパッタリング用チタンターゲットに含有する酸素、窒素、水素等のガス成分の不純物濃度を著しく低減させ、成膜時のパーティクルの発生を効果的に抑えることのできる高品質のスパッタリング用チタンターゲットに関する。

なお、本明細書中に記載する酸素、窒素、水素等のガス成分の不純物濃度については全て m a s s % で表示する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、半導体の飛躍的な進歩に端を発して様々な電子機器が生まれ、さらにその性能の向上と新しい機器の開発が日々刻々なされている。

このような中で、電子、デバイス機器がより微小化し、かつ集積度が高まる方向にある。これら多くの製造工程の中で多数の薄膜が形成されるが、チタンもそ

の特異な金属的性質からチタン及びその合金膜、チタンシリサイド膜、あるいは窒化チタン膜などとして、多くの電子機器薄膜の形成に利用されている。

このようなチタン（合金、化合物を含む）の薄膜を形成する場合に、注意を要することは、それ自体が極めて高い純度を必要とすることである。

【0003】

半導体装置等に使用される薄膜派は一層薄くかつ短小化される方向にあり、相互間の距離が極めて小さく集積密度が向上しているために、薄膜を構成する物質あるいはその薄膜に含まれる不純物が隣接する薄膜に拡散するという問題が発生する。これにより、自膜及び隣接膜の構成物質のバランスが崩れ、本来所有していなければならない膜の機能が低下するという大きな問題が起こる。

このような薄膜の製造工程において、数百度に加熱される場合があり、また半導体装置を組み込んだ電子機器の使用中でも温度が上昇する。このような温度上昇は前記物質の拡散速度をさらに上げ、拡散による電子機器の機能低下に大きな問題を生ずることとなる。

【0004】

また、一般に上記のチタン及びその合金膜、チタンシリサイド膜、あるいは窒化チタン膜等はスパッタリングや真空蒸着などの物理的蒸着法により形成することができる。この中で最も広範囲に使用されているスパッタリング法について説明する。このスパッタリング法は陰極に設置したターゲットに、 Ar^+ などの正イオンを物理的に衝突させてターゲットを構成する金属原子をその衝突エネルギーで放出させる手法である。

窒化物を形成するにはターゲットとしてチタンまたはその合金（TiAl合金など）を使用し、アルゴンガスと窒素の混合ガス雰囲気中でスパッタリングすることによって形成することができる。

【0005】

このスパッタリング膜の形成に際して、チタン（合金・化合物を含む）ターゲットに不純物が存在すると、スパッタチャンバ内に浮遊する粗大化した粒子が基板上に付着して薄膜回路を断線または短絡させたり、薄膜の突起物の原因となるパーティクルの発生量が増し、またガス成分である酸素、水素、窒素等が存在す

るとスパッタリング中に、該ガスによる突発が原因と考えられる異常放電を起こし、均一な膜が形成されないという問題が発生する。

【0006】

このようなことから、従来不純物となる遷移金属、高融点金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはその他の金属を低減させる必要があることはいうまでもないが、これらの元素を可能な限り低減させても上記のようなパーティクルの発生があり、根本的な解決策を見出していないのが現状である。

また、チタン薄膜は窒化チタンTi-N膜を形成する場合のパーティクル発生防止用ペースティング層として使用することがあるが、膜が硬くて十分な接着強度が得られず、成膜装置内壁または部品から剥がれてしまいペースティング層としての役割をせず、パーティクル発生原因となるという問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の諸問題点の解決、特にパーティクルや異常放電現象が発生せず、汚染物質が少なく、かつ軟質のスパッタリング用チタンターゲットを提供することを目的としたものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、1) スパッタリング用チタンターゲットに含有する酸素が20ppm以下であり、該ターゲットの平均結晶粒径が20 μ m以下であることを特徴とするスパッタリング用チタンターゲット、2) スパッタリング用チタンターゲットに含有する酸素、窒素、水素等のガス成分の不純物濃度が20ppm以下であることを特徴とするスパッタリング用チタンターゲット、3) ヴィッカーズ硬度(Vs)が120以下であることを特徴とする1) 又は2) に記載のスパッタリング用チタンターゲット、4) Na、K等のアルカリ金属、アルカリ土類金属の総含有量が5ppm以下、重金属および軽金属の総含有量が10ppm以下、U、Th等の放射性元素の総含有量が1ppb以下であることを特徴とする1) ～3) のそれぞれに記載のスパッタリング用チタンターゲット、を提供する。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明の、スパッタリング用チタンターゲットは、該ターゲットに含有する酸素が20ppm以下であり、さらに該ターゲットの最大結晶粒径が $20\mu\text{m}$ 以下である。含有する酸素が20ppmを超え、該ターゲットの最大結晶粒径が $20\mu\text{m}$ を超えると後述するように、スパッタリングの進行と共に、次第にパーティクルの発生が増大してくる。

従来は、酸素含有量を低減させると結晶粒径が粗大化する傾向があるため、双方を厳密に調整することがなされていなかった。しかし、本発明において、このように、酸素含有量の低減と結晶粒径の粗大化防止が、パーティクル発生防止に特に有効であるとの知見が得られた。

さらに、チタンターゲットに存在する酸素以外の窒素、水素等のガス成分も酸素と同様の挙動を示すので、酸素、窒素、水素等のガス成分不純物濃度の総量において、20ppm以下であることが望ましい。

また、チタンターゲットの酸素、窒素、水素等のガス成分不純物濃度が20ppm以下である場合には、ヴィッカーズ硬度(Vs)が120以下であり、軟質な膜が形成できる。因みに通常の高純度チタンターゲットのヴィッカーズ硬度(Vs)は150であり、著しい硬度の低下が認められる。

【0010】

高純度チタンを製造するには、熔融塩電解において、使用する塩を十分乾燥し（真空乾燥脱水、温度 300°C 以上）、さらに原料等は乾燥雰囲気中に保管する。

また、熔融塩電解における雰囲気も不活性雰囲気とし、外気の流入がないようにする。できれば、電析Tiの取出し時等でのバルブの開閉時に大気の混入が懸念されるため、できるだけ湿度を30%以下の雰囲気で作業を実施する。

さらに電解時には、初期カソード電流密度を低電流密度である $0.6\text{A}/\text{cm}^2$ 以下にして行う。これにより、酸素20ppm以下の電析Tiを得ることができる。

【0011】

電解温度は $600\sim 800^{\circ}\text{C}$ とする。 600°C 未満では電析Tiがスボ

ンジ状になり、酸素が増大する。また 800°C を超えるとルツボ材質等の劣化、塩の蒸発が多くなり、生産性が悪くなる。

また、原料から得られる電析 Ti は 80% (収率) 以下が好ましい。これ以上では、酸素等の不純物の増大を招く。

このようにして得た電析 Ti を純水洗浄し (酸洗浄は表面が酸化するため好ましくない)、乾燥後、真空中又は不活性雰囲気中に保管し、その後乾燥雰囲気中でプレスして、これをさらに EB (電子ビーム) 溶解する。これにより、 EB 溶解時の酸素増大をあまり招くことなく、 20ppm 以下に抑えることができる。

【0012】

【実施例 1】

次に、本発明の実施例について説明する。なお、本実施例はあくまで 1 例であり、この例に制限されるものではない。すなわち、本発明の技術思想の範囲にに含まれる実施例以外の態様あるいは変形を全て包含するものである。

高純度チタンの製造に際しては、まず電解浴として塩化ナトリウム (NaCl) - 塩化カリウム (KCl) 浴の塩化物浴を使用した。

この電解浴は使用に先立ち、 500°C で 20hr 、十分真空乾燥脱水を行った。電解槽及びその周辺機器には耐食性に富むニッケルを使用し、不純物の混入及び汚染防止を図った。

【0013】

電解温度 740°C 、カソード初期電流密度 $0.3\text{A}/\text{cm}^2$ 、 Ar 雰囲気下で電解した。

これにより得た電析 Ti を純水洗浄し、乾燥脱水後、湿度 10% 以下の雰囲気中でプレスした。

【0014】

上記の後、電子ビーム溶解する。熔融塩電解によってアルカリ金属元素は増えるが、この電子ビーム溶解により大きく減少させることができるので、特に問題となることはない。またこれによって、水素等のガス成分の不純物を大幅に低減させることができる。この工程で、酸素の上昇を極力抑える必要があり、高真空下で実施する。

放射性元素のU、Thは電解の際に浴中に濃縮するので、電解析出チタンの不純物としてはさらに減少する。次に、EB溶解インゴットを鍛造、圧延し、急速熱処理を400～500℃で行った。

【0015】

上記の工程の厳密な成分コントロール等により、酸素の濃度を20ppm以下とし、さらに材料の平均結晶粒径を20μm以下とした。これをターゲット形状に加工した後、実生産機を用いてスパッタリングし、その積算電力量（Accumulated Power）とパーティクルの発生状況を観察した。

その結果を図1に示す。パーティクルは8インチウエハー上、0.3μm以上のものをカウントした。

スパッタリング初期の段階から積算電力量400kWhに至るまで、パーティクルの発生がやや増えるものの、パーティクルの発生が低く抑えられ殆ど変わらない状態で推移しているのが分かる。酸素濃度と結晶粒径の双方をコントロールすることにより、パーティクルの発生を効果的に抑制できた。

【0016】

【比較例】

次に、酸素の含有量が200ppmであり、ターゲットの最大結晶粒径が100μmであるスパッタリングターゲットを用い、同様に実生産機を用いてスパッタリングし、その積算電力量とパーティクルの発生状況を観察した。その結果を図2に示す。

スパッタリング初期の段階から積算電力量150kWhに至るまでは比較的パーティクルの発生が低く抑えられているが、その後250kWhに至るまでにパーティクルの発生が急速に増大し、また不安定になった。このため250kWhで中断した。

このように、酸素の増加と結晶の粗大化により著しいパーティクルの発生現象がみられた。特に、結晶粒径が大きくなるとスパッタリング中に粗大なチタン粒子が基になって、パーティクルの発生が多く観察された。

【0017】

【発明の効果】

酸素、窒素、水素等のガス成分の不純物濃度を著しく低減させ、かつ最大結晶粒径が $20\mu\text{m}$ 以下である高純度チタンターゲットを用いてスパッタリングすることにより、スパッタリング中のパーティクルの発生個数を著しく減少させることができる優れた特徴を有する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施例の積算電力量とパーティクルの発生状況を示す相関図である。

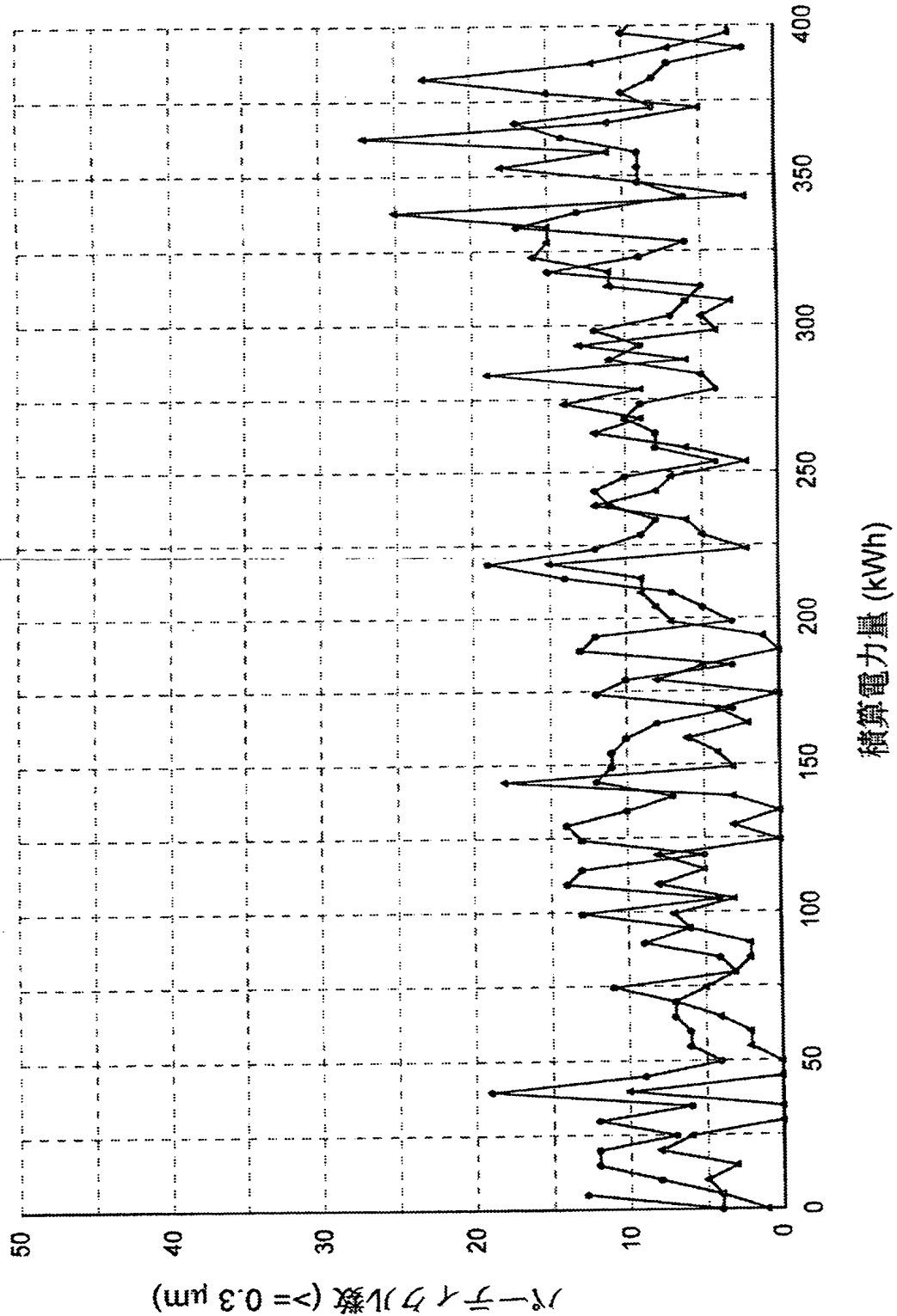
【図 2】

比較例の積算電力量とパーティクルの発生状況を示す相関図である。

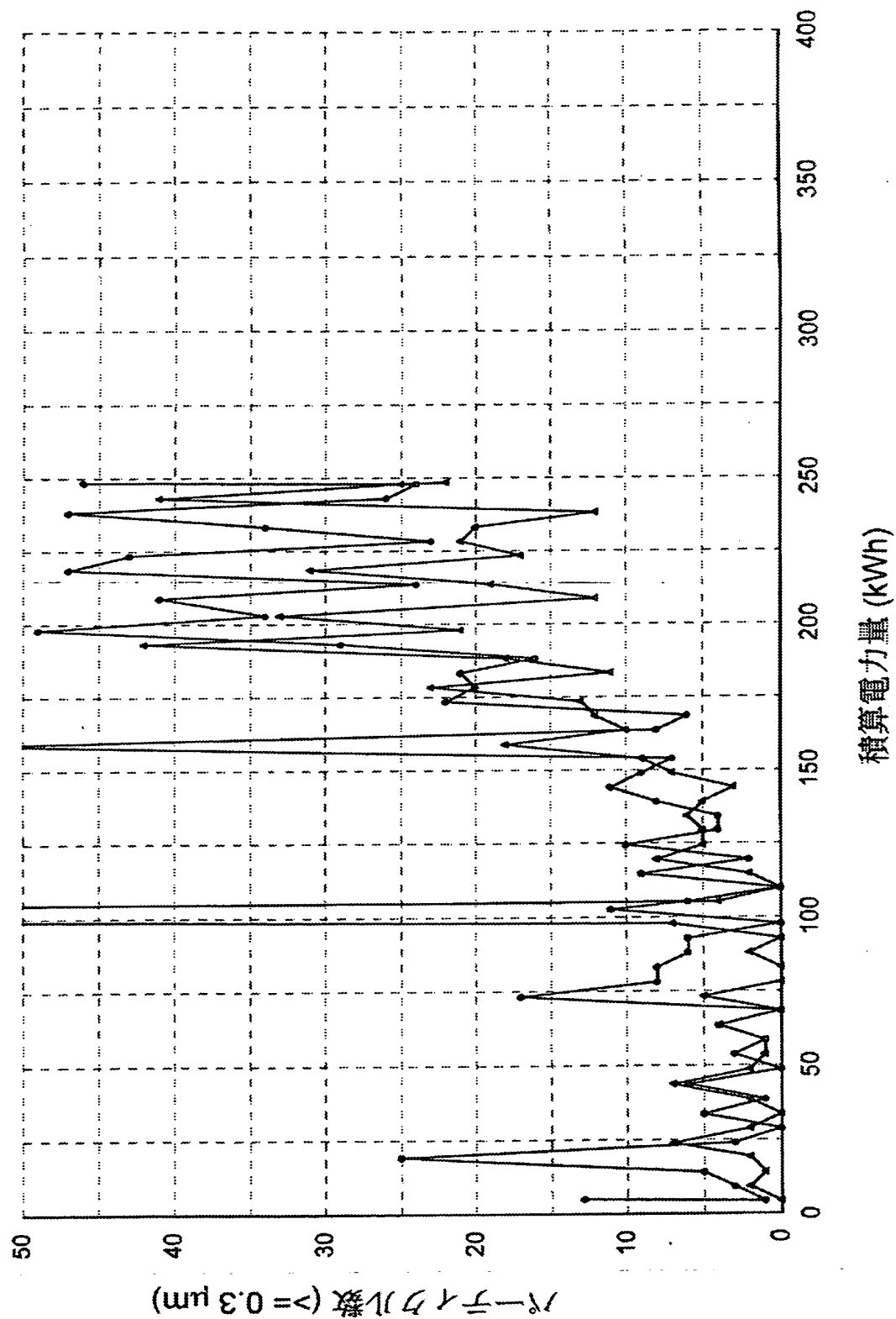
特平 1 1 - 3 3 1 0 7 3

【書類名】 図面

【図 1】



【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 パーティクルや異常放電現象が発生せず、汚染物質が少なく、かつ軟質のスパッタリング用チタンターゲットを提供する。

【解決手段】 スパッタリング用チタンターゲットに含有する酸素の不純物濃度が 2 0 p p m 以下、該ターゲットの最大結晶粒径が 2 0 μ m 以下であるスパッタリング用チタンターゲット。

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第331073号
受付番号	59901137979
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成11年11月25日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成11年11月22日
【特許出願人】	
【識別番号】	591007860
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門2丁目10番1号
【氏名又は名称】	株式会社日鉱マテリアルズ
【代理人】	申請人
【識別番号】	100093296
【住所又は居所】	東京都港区西新橋三丁目4番1号 西新橋佐藤ビル七階
【氏名又は名称】	小越 勇
【選任した代理人】	
【識別番号】	230101177
【住所又は居所】	東京都港区西新橋三丁目4番1号 西新橋佐藤ビル7階
【氏名又は名称】	木下 洋平

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [5 9 1 0 0 7 8 6 0]

1. 変更年月日	1 9 9 9 年 8 月 2 日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都港区虎ノ門2丁目10番1号
氏 名	株式会社日鉱マテリアルズ
